Über die Bestimmung des praeexistierenden Zuckers im Malze und seine Entstehung bei der Keimung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Edward Daniel Mason B. Sc. (London)

aus Birmingham (England).

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1

1902.

Über
die Bestimmung des praeexistierenden Zuckers im Malze und seine Entstehung bei der Keimung.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Edward Daniel Mason B. Sc. (London)
aus Birmingham (England).

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1
1902.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Untersuchung wurde im gärungschemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. C. J. Lintner, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0227

Über die Bestimmung des praeexistierenden Zuckers im Malze und seine Entstehung bei der Keimung.

Unter praeexistierendem Zucker des Malzes pflegt man in der Brauwissenschaft jenen Zucker zu verstehen, der im fertigen ruhenden Malzkorne vorhanden ist, im Gegensatz zu dem Zucker, welcher bei der Verarbeitung des Malzes im Maischprocesse durch die Einwirkung der Diastase auf das Stärkemehl des Kornes entsteht. Der Zucker des Malzes bildet sich bei der Keimung. Die Gerste enthält nur geringe Mengen.

Die Art und Menge des praeexistierenden Zuckers im Malze ist jedenfalls bis zu einem gewissen Grade abhängig von dem Verfahren der Malzbereitung, und so ergiebt es sich von selbst, dass die nähere Kenntnis der Natur und Menge dieses Zuckers für die Technik der Malzbereitung und die Verwertung des Malzes in der Brauerei von erheblichem Interesse ist.

Ob die Mengen der löslichen Kohlenhydrate im Malze einen Schluss auf eine sog. forcierte Malzbereitung zulasse oder nicht, diese Frage erörtert Lawrence Briant[1]), und er kommt zu dem Schluss, dass ein hoher Prozentsatz an löslichen Kohlenhydraten nicht notwendigerweise ein Anzeichen von Forcieren sei; dagegen könne in Verbindung mit anderen Untersuchungen die Bestimmung dieser Körper wertvollen Aufschluss über die Qualität des Malzes geben.

---

1) Journal of Inst. of Brewing 1897, 3, 222.

„Forciertes“ Malz ist solches, welches zu rasch und üppig gewachsen ist, was durch Ansteigenlassen der Temperatur im keimenden Haufen, starkes Weichen u. dgl. bewirkt wird.

Moritz und Morris[1]) sind auch der Ansicht, dass ein hoher Zuckergehalt auf ein forciertes Wachsen auf der Tenne zurückzuführen ist, und behaupten, dass, wenn Malz zu nass auf die Darre kommt, der Zuckerbildungsprocess eine kleine Zeit lang dort andauert.

Lange Zeit war man über die Natur des praeexistierenden Zuckers im Malze im Unklaren. Man war ursprünglich der Meinung, dass bei der Malzbereitung der gleiche Zucker sich bilde wie beim Maischen, den man zuerst für Dextrose hielt und später richtig als Maltose erkannte. Daneben sollten im Malze noch erhebliche Mengen von Dextrin vorkommen. Diese Annahme ist durch neue sorgfältige Untersuchungen wesentlich modificiert worden. Vor allem gelang es Kühnemann[3]), Saccharose aus Malz zu isolieren und auf diese Weise das Vorhandensein dieser Zuckerart im Malze ausser allen Zweifel zu stellen; das Vorkommen von Saccharose im Malze wurde in der Folgezeit bestätigt von Brown und Heron[3]), von Kjeldahl[4]), von O'Sullivan[5]) und vielen Anderen.

Jalowetz[6]) glaubte Saccharose, Dextrin und Maltose (oder Glucose) im Malz gefunden zu haben.

Unter den heutigen Forschern verneint die Mehrzahl das Vorhandensein von Dextrin, und viele, wie z. B. Kröber[7]), meinen, man werde Maltose in Malz

1) Handbuch der Brauwissenschaft S. 153.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 8, 202.

3) Journ. Chem. Soc. Trans. 1879, 609.

4) Res. d. compt. rend. des trav. du lab. Carlsberg 1881, 1, 192.

5) Journ. Chem. Soc. Trans. 1886, 58.

6) Allg. Zeitschr. für Brauerei u. Malzfabrik. 1892, 20, 1023.

7) Zeitschr. für das ges. Brauwesen. 1895, 18, 325.

nicht finden können. Mit Bezug auf diese Meinungsverschiedenheiten spricht Ling[1]) von den auffallenden Unterschieden in den Quantitäten praeexistierenden Zuckers, welche englische und deutsche Forscher beobachteten, und kommt zu dem Schlusse, dass die ersteren — die Engländer — das Vorhandensein von Maltose gewöhnlich beobachteten, während es mehr als einer der letzteren verneinte. Er meint, diese Verschiedenheiten, wie auch, in gewissem Umfange, der Unterschied in deren Beschaffenheit, beruhe grossenteils auf der bezüglichen Art der Malzbereitung, welche in mancher Hinsicht verschieden ist. Doch wird man nach den Untersuchungen von Düll[2]) daran festhalten müssen, dass im Malze als lösliche Kohlenhydrate hauptsächlich Saccharose, Dextrose und Laevulose vorkommen.

Düll konnte bei seiner in ziemlich grossem Massstab angestellten Untersuchung die Anwesenheit von Dextrin im Malz nicht nachweisen. Die vorliegende Untersuchung dagegen hat, wie gleich an dieser Stelle bemerkt werden soll, ergeben, dass neben Saccharose und deren hydrolytischen Spaltungsprodukten im Malz stets eine kleine Menge eines unvergärbaren, reduzierenden, offenbar in die Gruppe der Polysaccharide gehörigen Kohlenhydrats vorkommt.

Wie wichtig die Kenntnis des Betrages der praeexistierenden Zuckerarten bei der chemischen Wertschätzung eines Malzes ist, darauf wiesen zuerst Moritz und Morris im Jahre 1891 hin, und in ihrem bekannten Buch[3]) stellen sie fest, dass ein Malz gewöhnlich 12 bis 14 % fertig gebildeten Zucker enthält. Weiter behaupten sie, „die Erfahrung hat uns gelehrt, dass die Ergebnisse in der Praxis nicht befriedigen, sobald der

---

1) Journ. of Inst. of Brewing. 1898, 4, 193.
2) Chem. Ztg. 1893, 100.
3) Handbuch der Brauwissenschaft S. 153.

Gehalt des Malzes an fertig gebildetem Zucker 16 % überschreitet."

Die Methode, nach welcher Moritz und Morris die Zuckerarten bestimmten, bestand darin, dass man Malzschrot unter bestimmten Bedingungen in kaltem Wasser extrahierte, die gesamte Trockensubstanz in der Lösung aus dem spezifischen Gewichte durch Division mit 3,86, dem Lösungsfaktor [1]), berechnete und die löslichen, nicht coagulierbaren Albuminoide, Asche und Säure des Extraktes besonders bestimmte. Deren Summe zog man von der gesamten Trockensubstanz ab, und der Rest mochten die praeexistierenden Zuckerarten sein oder, wie die Verfasser sie jetzt genauer nennen, die „praeexistierenden Kohlenhydrate", da ja auch andere Substanzen als Zucker in Lösung gehen. Dr. Morris [2]) selbst erklärte, dass diese Methode kein genaues Mass der praeexistierenden Zucker ergiebt, doch bewies er durch eine Reihe von Versuchen, dass die derartig gewonnenen Resultate in einem bestimmten Verhältnis zu den in Wahrheit vorhandenen Zuckerarten stehen, und dass man deshalb genaue relative Resultate erhalten könne. Diese Methode ist auch heute noch in der Praxis der englischen Brauereichemiker weit verbreitet.

---

1) O'Sullivan (Journ. Chem. Soc. 1876, 129) fand, dass das spezifische Gewicht einer 10proc. Lösung von reiner Maltose oder Dextrin bei 15,5° C. 1038,5 war, wenn 1000 als das spezifische Gewicht des Wassers angenommen wird. Nehmen wir an, dass das spezifische Gewicht einer Lösung proportional den Mengen der in ihr aufgelösten Substanzen steigt, so müssen wir, um den vorhandenen Betrag zu finden, 1000 von dem spezifischen Gewicht der Lösung abziehen und den so erhaltenen Wert durch 3,85 dividieren. Brown und Heron (Journ Chem. Soc. 1879, 602) gebrauchten den Faktor 3,86 bei allen Stärkeumwandlungsprodukten. Absolut richtig ist dies nur für 10proc. Lösung von Rohrzucker, aber bequem und meistens genügend genau auch für die Produkte der Stärkehydrolyse.

2) Journ. Inst. of Brewing 1896, 2, 224.

Schon früher, im Jahre 1886, hatte O'Sullivan[1]) eine Methode beschrieben, wobei er das Malz bei 40° C. mit Alkohol digerierte und den Alkohol abdestillierte. Den Rückstand löste er in Wasser auf und bestimmte, vor und nach der Inversion, das spezifische Gewicht und das optische Drehungsvermögen der entstandenen Lösung und ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung.

Nach dem, was er hier fand, schloss er auf die Mengen der verschiedenen Zuckerarten, als welche er aufführt: Saccharose, Maltose, Dextrose und Laevulose. Er giebt folgende aus 20 Malzanalysen gewonnene Zahlen für den Zuckergehalt des Malzes an:

Saccharose	2,8—6,0 %
Maltose	1,3—5,0 %
Dextrose	1,5—3,0 %
Laevulose	0,7—1,5 %.

Bei der Extraktionsmethode, welche O'Sullivan anwandte, ist es nicht unmöglich, dass die Diastase des Malzes auf die Stärke etwas verzuckernd eingewirkt hat.

Wir werden unten sehen, wie schwierig es ist, die Fermentwirkung bei der Extraktion der löslichen Kohlenhydrate aus dem Malze auszuschliessen.

Zwei Jahre später beschrieb J. Heron[2]) eine Methode, der zufolge nach seiner Annahme die praeexistierenden Zuckerarten in dem Extrakt, das man durch dreistündiges Digerieren des Malzes bei gewöhnlicher Temperatur erhält, bestimmt werden. Dass bei diesem Verfahren eine recht bedeutende Einwirkung der Diastase auf die Stärke stattfinden musste, ist ohne weiteres klar, und ist auch Heron selbst, sowie C. J. Lintner, welcher die Heron'sche Methode dem in Deutschland

---

1) loc. cit.

2) Journ. Soc. of Chem. Ind. 1888, 7, 272.

üblichen Verfahren zur Extraktbestimmung im Malze anpasste, nicht entgangen. Dasselbe war für vergleichende Untersuchungen schliesslich — so zur Unterscheidung des Münchener, Wiener und Pilsener Maltypus — recht wertvoll.

Jais[1]) extrahierte das Malz, indem er es zuerst in Alkohol (94,4 %) kochte und dann die Alkohollösung abfiltrierte. Das Malz extrahierte er hierauf mit Wasser bei 60° und untersuchte für sich die alkoholischen und wässerigen Lösungen. Die Summe der reduzierenden Zuckerarten, die er auf je 100 g Malz in diesen beiden Auszügen vor und nach der Inversion fand, berechnete er als Maltose. Der Grund hierfür ist nicht ersichtlich, zumal Jais selbst konstatiert, dass keine Maltose vorhanden ist. Eine präcise Methode, die zur Bestimmung des praeexistierenden Zuckers dienen soll, ist von Jais nicht angegeben worden.

Oben sind die wichtigsten Methoden erwähnt, welche in der letzten Zeit zur Bestimmung des praeexistierenden Zuckers im Malze vorgeschlagen worden sind. Ausser diesen findet man häufig in der zymotechnischen Literatur Angaben über den Gehalt verschiedener Malzsorten an löslichen Kohlenhydraten, ohne Angabe darüber, wie diese Werte erhalten sind. Aus diesen Angaben sind dann weitgehende Schlüsse auf die Vorgänge bei der Malzbereitung, beim Keimen und Darren des Malzes gezogen worden.

Bei der Unsicherheit der Methoden, welche man bisher zur Verfügung hatte, kann es nicht Wunder nehmen, dass diese Angaben weit aus einander gingen und so natürlich auch die aus denselben gezogenen Schlüsse mehr oder weniger von den thatsächlichen Verhältnissen abweichen mussten.

---

1) Zeitschr. für d. ges. Brauw. 1893, 16, 357.

Diesem Übelstande abzuhelfen, und wenn auch nicht zu einer absolut sicheren Methode, so doch zu einer solchen zu gelangen, welche gegenüber den bisher üblichen einen Fortschritt bedeutet, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit gewesen.

Die Schwierigkeiten, welche sich hier entgegenstellten, waren grösser als man hätte erwarten sollen und konnten auch nicht völlig überwunden werden. So ist es namentlich nicht gelungen, die Natur des unvergärbaren Rückstandes, von welchem unten die Rede sein wird, sicher zu ermitteln.

Die Brauchbarkeit der Methode wird dadurch allerdings nicht wesentlich beeinträchtigt, und so steht zu erwarten, dass dieselbe für eine gründlichere Untersuchung des Malzes immerhin wertvolle Dienste leistet und als Fortschritt auf dem Gebiete der Malzanalyse angesehen werden kann.

Wollte man zu einer derartigen Methode gelangen, so war es vor allem notwendig, entsprechende Vorsichtsmassregeln zu treffen, dass die Diastase vollständig vernichtet wird, bevor man die löslichen Bestandteile des Malzes mit Wasser extrahiert, um zu verhüten, dass irgend welche Einwirkung des Enzyms auf die Stärke stattfinden kann. Dass einige Forscher Maltose unter den Kohlenhydraten des Malzes entdeckten, ist, wie bereits angedeutet, wahrscheinlich den ungenügenden Mitteln, die sie zur Tötung der Diastase verwendet hatten, zuzuschreiben.

Morris[1]) behauptet, wenn man Malzschrot mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, so findet während der ersten drei Stunden keine diastatische Thätigkeit statt. Zu diesem Schluss gelangte er, nachdem er die Analyse eines solchen Kaltwassermalzauszugs verglichen hatte mit einem Auszug mit 0,25proc.

1) Journ. Inst. of Brewing 1896, 2, 224.

Salicylsäurelösung, von der er annahm, dass sie die diastatische Thätigkeit vollständig hemmen würde. Dass letzteres aber nicht der Fall ist, zeigte sich als ich Malz mit 0,25proc. Salicylsäure extrahierte und den Auszug abfiltrierte. Dieser wurde fast neutralisiert und ein Stärkekleister hergestellt aus 1 g Stärke und 10 ccm des Auszuges. Die Mischung wurde mit einem Reagensglas in kochendes Wasser eingetaucht und tüchtig geschüttelt. Sobald die Verkleisterungstemperatur, ca. 65 °, der Kartoffelstärke erreicht war, trat auch schon Verflüssigung des Kleisters ein, was bewies, dass das Extrakt immer noch bedeutende diastatische Kraft hatte.

Nun ist es aber bekannt, dass Diastase schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Malzstärke einwirkt. Wenn nun schon die Salicylsäure die Diastase nicht gänzlich unwirksam zu machen vermochte, so musste natürlich bei Abwesenheit von Salicylsäure um so eher eine Einwirkung stattfinden. Dass Salicylsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung, sowie auch Quecksilberchlorid und Quecksilberacetat, nicht genügen zur Hemmung der diastatischen Thätigkeit, hat ferner Jalowetz[1]) nachgewiesen. Zu dem gleichen Ergebnis kam ich bei Anwendung von Kupfervitriol.

Obgleich bekanntlich Lösungen von Schwermetallen rasch vernichtend auf gelöste Diastase einwirken, so erscheint das Ergebnis der Jalowetz'schen Versuche keineswegs befremdend, wenn man erwägt, dass es sich im vorliegenden Falle darum handelt, die Diastase zu vernichten, ehe sie aus dem Malzmehl gelöst wird. Bringen wir aber die Salzlösung zum Malzmehl, so besteht die Möglichkeit, dass infolge von Capillaritätswirkungen das Wasser früher als die in demselben gelösten Salze mit der Diastase und der Stärke in Berührung kommt und so eine Fermentwirkung auslösen kann, ehe das Metall zur Wirkung gelangt.

1) loc. cit.

Ling[1]) konstatiert, dass keine diastatische Einwirkung stattfindet, wenn so viel Alkali beigemischt wird, dass die Säure des Salzes neutralisiert wird, und dann noch 3 ccm $\frac{N}{20}$KOH auf je 50 ccm des Auszuges. Die Anwendung eines alkalischen Mittels verbietet sich aber wegen der sehr grossen Empfindlichkeit der reduzierenden Zucker, Dextrose und Laevulose, gegen eine alkalische Reaction.

Bei der Wahl eines Mittels war darauf zu achten, dass es eine vollständige Zerstörung der diastatischen Wirksamkeit gewährleistete, während es nicht im Stande war, irgend eine Änderung der Kohlenhydratbestandteile des Malzes hervorzubringen. Diese Bedingungen werden erfüllt und der verlangte Zweck erreicht, wenn man das Malz mit Alkohol bei höherer Temperatur behandelt, so beispielsweise wenn man dasselbe eine Stunde lang mit 90proc. Alkohol kocht.

Die Wirksamkeit dieser Behandlung wurde durch folgenden Versuch bewiesen. 20 g Malzschrot wurden eine Stunde lang mit 75 ccm 90proc. Alkohols gekocht, und zwar in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war. Hierauf wurde filtriert, das Malz wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mehrere Stunden lang mit ein wenig kaltem Wasser extrahiert und der Auszug sodann abfiltriert. 10 ccm des Filtrats wurden in einem Reagensglas mit 1 g Stärke gemischt, in siedendes Wasser getaucht und tüchtig geschüttelt, bis das Ganze einen gleichmässigen steifen Kleister bildete. Die Temperatur wurde eine Zeit lang auf 55° C. gehalten, aber es trat keine Verflüssigung des Stärkekleisters ein, ein Beweis, dass die Diastase ihre Wirksamkeit verloren hatte.

Der nächste Punkt, dem wir unsere Aufmerksamkeit zuwenden mussten, war die Bestimmung des Ge-

1) loc. cit.

haltes an Saccharose, die einen bedeutenden Bestandteil der löslichen Kohlenhydrate bildet. Diese Zuckerart reduziert nicht selbst Fehling'sche Lösung, sondern verwandelt sich bei der Inversion in Invertzucker, eine Mischung von Dextrose und Laevulose zu je gleichen Teilen, welche Fehling'sche Lösung zu reduzieren vermögen.

Zur Inversion sind zwei Methoden allgemein im Gebrauch. Man kann sie nämlich herbeiführen entweder vermittelst eines Wasserextraktes von Hefe, welches Hefeinvertin enthält, oder mittelst einer Säure. Von diesen beiden Prozessen wurde der letztere gewählt, da das Hefeinvertin in seiner Wirkung etwas unsicher ist und es schwer ist, die vollkommene Inversion der Saccharose auf diesem Wege zuverlässig zu erreichen. Die am besten für diesen Zweck sich eignenden Mittel sind die Mineralsäuren, worunter Salzsäure die geeignetste ist.

Die Bedingungen für die Inversion der Saccharose — Concentration der Säure, Temperatur und Dauer der Einwirkung — sind von Meissl[1]) u. A. genau ermittelt worden. Wir haben das Meissl'sche Verfahren der Rohrzuckerinversion für unseren Zweck angenommen. Die Concentration der Säure ist dabei hinreichend, die leicht hydrolysierbare Saccharose zu spalten, ohne zerstörend auf die empfindliche Laevulose und hydrolysierend auf etwa andere im Malzauszug vorhandene Polysaccharide (Pentosane etc.) einzuwirken.

Auf grund dieser Erwägungen wurde zunächst die folgende Methode aufgestellt. Man lasse 12 g Malzschrot mit 50 ccm 90proc. Alkohols eine Stunde lang in einem Messkölbchen von 150 ccm Inhalt, das mit einem Rückflusskühler versehen ist, in einem kochenden Wasserbad digerieren. Den Inhalt kühle man nun ab, gebe noch 50 ccm Wasser hinzu und schüttle das Ganze

1) Zeit. d. Ver. für Rübenzuckerindustrie 1880, 1034.

eine halbe Stunde auf einer Schüttelmaschine. Um ein klares Filtrat zu erhalten, füge man ein wenig gefällte Thonerde hinzu, fülle dann das Kölbchen bis zur Marke mit Wasser, schüttle tüchtig und filtriere den Inhalt. Vom klaren Filtrat pipettiere man 100 ccm in eine Abdampfschale ab und lasse sie auf etwa die Hälfte des Volumens verdampfen, um den Alkohol daraus zu entfernen. Durch Zugiessen von Wasser bringe man sie wieder auf 100 ccm Volumen und bestimme nun den Zuckergehalt von 20 ccm, auf Dextrose berechnet und zwar auf Grund ihrer Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduzieren. Die Bestimmung der Reduktion erfolgt gemäss den Vorschriften von F. Allihn[1]) zur Bestimmung von Dextrose.

75 ccm dieser Lösung invertiere man ferner, indem man sie mit 4 ccm halbnormaler Salzsäure eine halbe Stunde lang[2]) in siedendem Wasserbade erhitzt, kühle sie wieder ab, bringe ihr Volumen auf 100 ccm und bestimme ihre Reduktion. Das Resultat berechnet man als Betrag an Dextrose, der in 100 g Malz enthalten ist bezw. daraus entsteht. Der ganze Process wurde doppelt angesetzt und führte, mit einem dunklen Münchner Malz, zu folgenden Ergebnissen:

	I.	II.
Dextrose vor der Inversion	2,04 %	2,03 %
„ nach „ „	8,33 %	8,38 %

Die Differenz in den Beträgen vor und nach der Inversion stellt den Invertzucker dar, der sich bei der Inversion der vorher nicht reduzierenden Saccharose bildet. Der Fehler, der dadurch entsteht, dass wir ihn nach dem Reduktionsvermögen als Dextrose rechnen

1) Weins Tabellen zur Bestimmung der Zuckerarten.

2) Die Dauer der Inversion wurde später auf eine Stunde ausgedehnt.

und nicht als eine Mischung von Dextrose und Laevulose zu gleichen Teilen, ist nur gering.

Der reduzierende Zucker vor der Inversion besteht ebenfalls hauptsächlich aus Invertzucker.

Diese Differenz, die sich

I.	II.
auf 6,29 %	auf 6,35 %

beläuft, müssen wir bei der Umrechnung in Saccharose mit dem Faktor 0,95 multiplizieren.

	I.	II.
Saccharose	5,98 %	6,02 %

Verschiedene Malzsorten wurden nach der obigen Methode analysiert und lieferten übereinstimmende Resultate. Daher bildet sie auch die Grundlage der Methode, die schliesslich angenommen wurde. Ihre Genauigkeit und praktische Brauchbarkeit waren nun noch durch verschiedene Modifikationen zu steigern.

Erstens wäre es eine grosse Vereinfachung der Methode, wenn man die Abtötung der Diastase und die Extraction der löslichen Bestandteile des Malzes in einem Processe ausführen könnte, was dadurch geschehen würde, wenn man dieselben direkt mit Alkohol extrahierte. Mehrere gleiche Quantitäten Malz wurden verschieden lang mit 80 und 90 proc. Alkohol geschüttelt; von Zeit zu Zeit filtrierte man eine Probe jeder derselben ab, verdampfte 100 ccm zur Trockne, löste den Rückstand in Wasser und bestimmte vor und nach der Inversion die Reduktion. Man fand, dass diese allmählich stieg und selbst nach mehrstündigem Schütteln noch nicht einen konstanten Betrag erreichte. Die mit dem 80proc. Alkohol gefundenen Beträge waren bedeutend höher als die der 90proc. Lösung, aber immer noch

nicht so hoch als diejenigen, welche sich bei der Extraction mit Wasser, nach der oben beschriebenen Methode ergaben. Der Unterschied zeigte sich besonders gross nach der Inversion. Es ergibt sich hieraus, dass eine vollständige Extraction der Zuckerarten und insbesondere des Rohrzuckers auf diesem Wege nicht möglich ist.

Ferner wurde ein Versuch gemacht, um die Zuckerarten mit Hilfe des Soxhlet'schen Extractionsapparates zu extrahieren unter Benützung 96proc. Alkohols als Lösungsmittel. Doch nach 24stündigem Kochen zeigte der kondensierte Alkohol, der vom Malz herunterfloss, immer noch die Reaktion von Molisch, mit Thymol und concentrierter Schwefelsäure, sehr stark, ein Beweis, dass die Extraction immer noch unvollständig war. Die Analyse der Endlösung gab für das gleiche Malz auch bedeutend geringere Resultate, als vorher sich ergaben.

Diese Methoden direkter Extraction mit Alkohol wurden daher aufgegeben und man ging zu einer Änderung der ursprünglichen Methode über, von der feststand, dass sie in Zerstörung der Diastase gleich wirksam war und gewisse Vorteile bot.

Dabei füllte man 20 g Malzschrot in ein geräumiges Becherglas und überschichtete sie mit 90proc. Alkohol. Das Becherglas deckte man sodann mit einem Uhrglas zu und hielt den Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Siedepunkt. Am Ende dieser Zeit nahm man das Uhrglas ab, verdampfte den Alkohol und trocknete schliesslich das Malz eine halbe Stunde lang bei 100°. Dieses Malz, in welchem, wie experimentell bewiesen wurde, die Diastase nicht mehr wirksam war, wurde eine halbe Stunde lang mit 150 ccm Wasser geschüttelt, darauf ein wenig gefällte Thonerde hinzugefügt und mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Auf die gewöhnliche Weise wurde dann das Filtrat untersucht. Bei diesem Verfahren vermied man mithin die zur Entfernung des

Alkohols dienende Verdampfung der Lösung und das darauffolgende Auffüllen mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen.

Zunächst wurde bei der Berechnung dieser Resultate das Volumen des Malzes, das im Vergleich mit dem Gesamtvolumen doch bedeutend ist, nicht berücksichtigt. Um es bei den weiteren Berechnungen in betracht ziehen zu können, bestimmte man das Volumen mehrerer Malzsorten, und da man keinen bedeutenden Unterschied fand, so nahm man das Mittel von verschiedenen Beobachtungen und benutzte dies bei allen folgenden Analysen. Die Methode, nach der das Volumen bestimmt wurde, war folgende: Man kochte 10 g Malzschrot, dessen Wassergehalt vorher bestimmt wurde, mit 35 ccm 90proc. Alkohols eine Stunde lang in einem abgewogenen Messkölbchen von 100 ccm Inhalt, goss 35 ccm Wasser dazu und schüttelte es eine halbe Stunde lang; hierauf füllte man den Kolben mit Wasser bei 17,5° C. bis zur Marke auf und bestimmte das Gewicht. Durch Abziehen des Gewichtes des Kölbchens und der Trockensubstanz von 10 g Malz ergab sich das Gewicht der in dem Kölbchen enthaltenen Flüssigkeit. Die letztere wurde abfiltriert und das spezifische Gewicht des Filtrates mittelst eines Pyknometers bestimmt. Das Gewicht der Wassermenge, welche allein bei 17,5° das Kölbchen bis zur Marke füllt, hatte man vorher bestimmt; hieraus und aus dem soeben gefundenen spezifischen Gewicht errechnete sich das Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit. Die Differenz aus diesem Ergebnis und dem Gewichte der ganzen in dem Kölbchen enthaltenen Flüssigkeit ist das Gewicht der Flüssigkeitsmenge vom Volumen des Malzes und da deren spezifisches Gewicht bekannt ist, so ergiebt sich hieraus ihr Volumen, welches dem Volumen des Malzschrotes gleich ist. Ein Versuch ergab z. B. folgende Zahlen:

Gewicht der im Kölbchen enthaltenen Flüssigkeit (17,5°)
= 91,5337 g.
Ihr spezifisches Gewicht
= 0,9807 g.
Gewicht des Wassers, das das Kölbchen füllt (17,5°)
= 100,3860 g.
Gewicht der Flüssigkeit von demselben Volumen
= 100,3860 × 0,9807 g.
= 98,4484 g.

Also haben 10 g Malz dasselbe Volumen wie (98,4484—91,5337 g) der Lösung
= 6,9147 g.
Volumen von 10 g Malz
= 6,9147 ÷ 0,9807 ccm
= 7,05 ccm.
Volumen von 12 g Malz
= 8,46 ccm.

Als Mittel ergab sich aus verschiedenen Beobachtungen:
Volumen von 12 g Malz
= 8,5 ccm.

Um der nötigen Korrektur bei späteren Analysen Rechnung tragen zu können, füllte man Messkölbchen von 150 ccm Inhalt genau bis zur Marke mit Wasser bei 17,5° C., goss noch 8,5 ccm Wasser aus einer Burette in jedes derselben und machte an dem Halse jedes der Kölbchen mit Flusssäure eine neue Marke in dem Punkte, den die Flüssigkeit jetzt erreicht hatte. Nachdem man bei einer Analyse das Malz mit Wasser extrahiert hatte, füllte man das Kölbchen bis zu dieser Marke und erhielt also 150 ccm Lösung.

Diese Methode war eine zeitlang im Gebrauch, um das Volumen des Malzes in Rechnung ziehen zu können, später aber wurde sie durch eine andere ersetzt, welche ein erneutes Graduieren der Kölbchen vermied, indem man einen Faktor ein für allemal errechnete, mit dem sämt-

liche Resultate multipliziert werden müssen. Um eine grössere Menge Flüssigkeit zur Analyse zu bekommen, nimmt man 20 g Malz und füllt schliesslich auf 250 ccm auf.

Die Rechnung war die folgende:

Volumen von 20 g Malz
= ca. 14 ccm.
Volumen von Lösung in 250 ccm
= 236 ccm.

Um also den vollen Betrag des in den 20 g Malz enthaltenen Zuckers zu errechnen, muss man die Menge, die man in 25 ccm findet, mit dem Faktor $\frac{236}{25} = 9{,}44$ multiplizieren.

Beispiel. Die Lösung wurde in der gewöhnlichen Weise hergestellt, durch Kochen von 20 g Malz mit Alkohol, Abdampfen des Alkohols, Extraction mit Wasser und Auffüllen auf 250 ccm. Im Filtrat wurde zuerst die Reduktion von 25 ccm bestimmt (60 ccm Fehling'sche Lösung, 60 ccm Wasser, Kochdauer 2 Minuten).

Kupfer = 0,0753 g
= 0,0385 g Dextrose in 25 ccm
= 9,44 × 0,0385 g in 250 ccm, d. i. in 20 g Malz
= 1,82 % Dextrose.

75 ccm des Filtrats invertierte man eine halbe Stunde lang mit 4 ccm halbnormaler Salzsäure in einem kochenden Wasserbade, kühlte sie ab und brachte sie auf 100 ccm.

Reduktion von 25 ccm
= 0,2184 g Kupfer
= 0,1123 g Dextrose
= $\frac{4}{3}$ × 0,1123 g Dextrose in 25 ccm der ursprünglichen Lösung
= 9,44 × 0,1497 g Dextrose in 20 g Malz
= 7,07 % Dextrose.

Davon waren ursprünglich 1,82 % als reduzierender Zucker (Invertzucker oder Dextrose) vorhanden.

Invertzucker aus Saccharose entstanden
= 5,25 %
= 0,95 × 5,25 % Saccharose
= 4,99 % Saccharose.

Die Natur der vorhandenen Kohlenhydrate.

Um einigermassen einen Einblick in die Beschaffenheit der verschiedenen vorhandenen Kohlenhydrate zu gewinnen, fertigte man einen Extract von Malz auf ähnliche Weise wie oben beschrieben, aber in grösserem Massstab. 160 g Malzschrot wurden zur Abtötung der Diastase eine Stunde lang mit 665 ccm Alkohol (90 %) gekocht, ein gleiches Volumen Wasser hinzugegeben und die Mischung eine weitere Stunde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sie öfters geschüttelt wurde. Hierauf brachte man ihr Volumen unter Zufügen von etwas gefällter Thonerde auf zwei Liter, schüttelte sie gut und filtrierte sie ab. 1500 ccm des Filtrats liess man bis auf eine geringe Menge eindampfen und brachte dieselbe auf 100 ccm. Das Saccharometer zeigte eine Konzentration von 16 % in der erhaltenen Lösung, die man auf folgende Weise untersuchte.

1. 10 ccm verdünnte man auf 100 ccm, und der reduzierende Zucker, den man als Dextrose bestimmte und auf 100 g Malz umrechnete, ergab sich als 2,15 % auf Dextrose berechnet. 50 ccm dieser verdünnten Lösung invertierte man sodann mit 2,5 ccm $\frac{N}{2}$HCl eine halbe Stunde lang in kochendem Wasserbade, brachte sie auf 100 ccm und bestimmte wieder den Zuckergehalt in 25 ccm. Auf 100 g Malz ergab sich hieraus 8,35 % auf Dextrose berechnet.

Der aus Saccharose entstandene Betrag
= 6,20 % auf Dextrose berechnet
= 0,95 × 6,20 % Saccharose
= 5,89 % Saccharose.

Dieser Versuch sollte lediglich darüber orientieren, ob der in grösserem Massstab erhaltene Extract eine ähnliche Zusammensetzung aufweist wie die vordem erhaltenen.

2. 10 ccm verdünnte man mit 5 ccm Wasser und überliess sie mit 2 g Hefe bei einer Temperatur von 28° zur Gärung. Von Zeit zu Zeit nahm man eine Probe und prüfte sie mit Fehling'scher Lösung. Selbst nach Verlauf mehrerer Tage besass die Flüssigkeit noch reduzierende Kraft.

3. 20 ccm brachte man mit Wasser auf 75 ccm, invertierte sie mit 4 ccm $\frac{N}{2}$HCl eine halbe Stunde lang in kochendem Wasser und neutralisierte sie nahezu mit Natronlauge. Diese Lösung wurde bis auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingedampft und mit 3 g Hefe bei 28° der Gärung überlassen. Hier blieb, wie bei dem vorigen Versuch, die Reduktionsfähigkeit bestehen. Bei diesen, wie überhaupt auch bei allen anderen Gärversuchen, benutzte man, falls es nicht anders bemerkt ist, eine Unterhefe, die gut gewaschen, gesiebt und durch Absaugen entwässert war.

4. 10 ccm erhitzte man eine Stunde lang in einem kochenden Wasserbade mit 3,2 g Phenylhydrazin und 4,8 g Essigsäure (50 %). Das sich reichlich ausscheidende Glucosazon filtrierte man ab und fällte das Filtrat mit 96proc. Alkohol. Man erhielt einen Niederschlag, der beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Furfurol ergab (die Dämpfe röteten mit essigsaurem Anilin getränktes Filtrierpapier), was das Vorhandensein von Pentosanen bewies. Dextrinosazon konnte bei diesem Niederschlag nicht nachgewiesen werden.

5. Den Rest der Lösung fällte man mit Alkohol und löste den so erhaltenen Niederschlag wieder in ein wenig Wasser auf. In einem Teil davon gab man einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und eine Lösung von Phosphorwolframsäure und erhielt einen Niederschlag, der augenscheinlich der Hauptsache nach aus Eiweisskörpern bestand. Ein anderer Teil der Lösung wurde durch Zusetzen von Natronlauge stark alkalisch gemacht und ein paar Tropfen einer 10proc. Lösung von Kupfersulphat hinzugefügt. Eine Verbindung von Kupfer mit Gummikörpern wurde ausgeschieden, aber beim Filtrieren ergab sich ein farbloses Filtrat, wohingegen es bei Vorhandensein von Dextrin eine lösliche blaue Verbindung von Kupfer gebildet hätte, die in dem Filtrat zu Tage treten müsste. Wenn also Dextrin überhaupt vorhanden ist, kann es nur in sehr geringer Menge vorkommen.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen, dass in dem Malzextrakt eine Substanz enthalten ist, welche, während sie die Fähigkeit besitzt, Fehling'sche Lösung zu reduzieren, dennoch nicht durch Hefe vergoren noch durch Einwirkung von verdünnter Säure von der Concentration, wie sie zur Inversion des Rohrzuckers dient, in vergärbare Zuckerarten verwandelt werden kann. Diese Substanz wird im Folgenden eingehender studiert.

Der unvergärbare reduzierende Rückstand.

Die unvergärbare, reduzierende Substanz, welche, wie oben erwähnt, im Malzextrakt gefunden wurde, ist möglicherweise mit dem unvergärbaren, reduzierenden Rückstand identisch, den Morris im Jahre 1890 im Bier fand und von dem er einige Jahre später nach-

zuweisen versucht hat, dass er aus dem Malze stammt.[1]) Nach den Versuchen mit der Fractionierung des vergorenen Malzauszuges kam er nämlich zu dem Schluss, dass die Bestandteile der Lösung in einen Gummikörper ohne Reduktionsvermögen, welcher möglicherweise identisch sein könnte mit Lintner's „Gerstengummi“ [2]) oder O'Sullivans Amylan, und ein linksdrehendes Kohlenhydrat von bedeutender Reduktionsfähigkeit zerlegt werden könnten.

Jalowetz[3]) hat diesen Körper auch untersucht und meint, er sei lediglich Maltose, welche sich durch die Extraction mit Alkohol so geändert habe, dass sie nicht mehr vergärbar ist, während ihr Drehungsvermögen und ihre Reduktion unverändert weiter bestehen. Man würde es also hier gewissermassen mit einer unvergärbaren Isomaltose zu thun haben. In diesem Falle wäre dann wohl anzunehmen, dass dieselbe von vorneherein im Malze enthalten und nicht erst durch eine Umwandlung oder Veränderung der Maltose entstanden ist.

Um einen Einblick zu erhalten in die Beschaffenheit und die Eigenschaften dieser unvergärbaren Substanz, wurden folgende Versuche angestellt.

Wie bereits erwähnt, wird dieser Rückstand auch durch die Einwirkung verdünnter Säure nicht vergärbar. Um dies quantitativ zu prüfen, fertigte man wie vorher einen Auszug aus 120 g Malz. Die sich ergebende Lösung hatte laut Saccharometer eine Concentration von 14,67 %. 10 ccm derselben brachte man auf 100 ccm und bestimmte die Reduktion.

---

1) Journ. Inst. of Brewing 1895, 1, 125.

2) Zeitschr. für angewandte Chemie 1890, 519.

3) Mitt. der Österr. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei, VII. Heft 1894.

Reduktion von 25 ccm
= 0,1274 g Kupfer
= 0,0649 g Dextrose
= 2,596 g in 100 ccm der ursprünglichen Lösung, d. i. in 14,67 g Extract
= 17,70 % des Extractes.

25 ccm der Lösung verdünnte man mit gleich viel Wasser und überliess sie mit 1 g Hefe 45 Stunden lang bei 28° der Gärung. Hierauf brachte man sie auf 100 ccm, filtrierte und bestimmte die Reduktion.

Reduktion von 25 ccm
= 0,0743 g Kupfer
= 0,0380 g Dextrose
= 0,6080 g in 100 ccm der ursprünglichen Lösung, d. i. in 14,67 g Extract
= 4,14 % des Extractes.

25 ccm der Lösung wurden mit 20 ccm Wasser verdünnt und eine Stunde lang mit $2^1/_2$ ccm $\frac{N}{2}$HCl im kochenden Wasserbade erhitzt, worauf ihr Volumen auf 50 ccm gebracht wurde. 20 ccm dieser Lösung wurden auf 100 ccm aufgefüllt und die Reduktion bestimmt.

Reduktion von 25 ccm
= 0,2759 g Kupfer
= 0,1433 g Dextrose
= 5,732 g in 100 ccm der ursprünglichen Lösung, d. i. in 14,67 g Extract
= 39,07 % des Extractes.

Zunahme durch Inversion
= 21,37 % des Extractes

Saccharose = 0,95 × 21,37 %
= 20,30 % des Extractes.

25 ccm der invertierten Lösung neutralisierte man beinahe und überliess sie mit $^1/_2$ g Hefe bei 28° 45

Stunden lang der Gärung, brachte sodann das Volumen auf 50 ccm, filtrierte und bestimmte die Reduktion.

Reduktion von 25 ccm
= 0,0746 g Kupfer
= 0,0381 g Dextrose
= 0,6096 g in 100 ccm der ursprünglichen Lösung, d. i. in 14,67 g Extract
= 4,16 % des Extractes.

Diese sehr nahe Übereinstimmung zwischen der Reduktion des Restes, den man nach der Gärung erhielt, vor der Inversion und nach derselben, zeigt, dass kein Teil des reduzierenden Rückstandes vergärbar geworden ist durch Hydrolyse mit verdünnter Säure oder durch das Hefe-Invertin, wie dies bei Saccharose und anderen Disacchariden der Fall ist.

Der unvergärbare reduzierende Rest besitzt in diesen beiden Eigenschaften der Unvergärbarkeit und geringer Reduktionskraft zwei der Hauptkennzeichen der Dextrine.

Daher wurden Versuche angestellt, um zu prüfen, ob diese in Malz enthaltene Substanz eine Dextrinart ist. Bei diesen Versuchen wurde aus dem Malz auf die gewöhnliche Art und Weise eine Lösung hergestellt, nachdem man zuerst die Diastase durch Kochen mit Alkohol vernichtet und die löslichen Bestandteile mit Wasser extrahiert hatte; verschiedene Proben von je 75 ccm fasste man mit einer Pipette ab und mischte sie mit 10 ccm eines Kaltwassermalzauszuges, den man dadurch gewonnen hatte, dass man 25 g Luftmalz drei Stunden lang mit 50 ccm Wasser stehen liess und ihn filtrierte. Diese Proben wurden sodann mit je $^1/_2$ g Hefe bei 28° der Gärung überlassen. Von Zeit zu Zeit filtrierte man eine Probe, fällte sie mit Bleiessiglösung, filtrierte sie abermals und concentrierte sie auf einem Wasserbade. Durch Kochen mit Fehling'scher Lösung prüfte man

die concentrierte Lösung und erhielt selbst nach Verlauf von mehreren Tagen noch eine Reduktion.

Dies bestätigt ein Versuch, bei welchem man das Malz dadurch extrahierte, dass man es bei Zimmertemperatur mit Wasser schüttelte, ohne vorher die Diastase zerstört zu haben, und indem man Proben des Filtrats der Gärung überliess. Auch hier ging die reduzierende Kraft nicht verloren. Die reduzierende Substanz wird somit auch bei einer combinierten Einwirkung von Diastase und Hefe nicht vergärbar. Wäre die Substanz unter diesen Umständen vergoren worden, so wäre sie ohne weiteres als Dextrin anzusprechen, so aber bleibt es zweifelhaft, ob sie Dextrin ist.

Drehungsvermögen der unvergärbaren Substanz.

Man stellte auf gewohnte Weise eine Lösung dar aus 20 g Malz, filtrierte sie, dampfte 200 ccm des Filtrats auf etwa 40 ccm ein und überliess sie mit 2 g Hefe 42 Stunden bei 28° der Gärung. Die vergorene Lösung klärte man mit ein wenig gefällter Thonerde und brachte sie auf 50 ccm. Das klare Filtrat untersuchte man polarimetrisch in einer Röhre von 100 mm Länge.

$$\text{Drehung} = +0^{\circ}\ 16{,}5'.$$

Auch die Reduktion der Lösung wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt und als Dextrose berechnet,

$$\text{Reduktion} = 0{,}11\ \text{g Dextrose in } 100\ \text{ccm}.$$

Wäre unvergorene Dextrose thatsächlich in dieser Menge vorhanden, so würde sie in der 100 mm-Röhre eine Drehung bewirken von nur

$$\frac{52^{\circ} \times 0{,}11}{100} = +0{,}057^{\circ} = +0^{\circ}\ 3{,}5'.$$

Die beobachtete Drehung stammt wahrscheinlich von der reduzierenden Substanz. Die in der Lösung

vorhandenen Eiweisskörper sind linksdrehend, und Xylan, das einige Forscher in Malz gefunden haben, konnte in dieser Lösung mittelst der Prüfung mit Phloroglucin und Salzsäure nicht nachgewiesen werden. Es scheint also, dass wir es hier mit einer rechtsdrehenden Substanz von geringer Reduktionskraft zu thun haben. Morris kommt bei seinen Untersuchungen bezüglich des unvergärbaren Rückstandes in Bier, wie auch bereits erwähnt, zu dem Schluss, dass ein Gummikörper und ein linksdrehendes Kohlenhydrat von bedeutender Reduktionskraft vorhanden sind.

Verhalten der unvergärbaren Substanz gegen verschiedene Fällungsmittel.

Nun wurde auf verschiedene Art und Weise versucht, diese Substanz zu fällen, um zu vermeiden, dass man die Lösung bei der Bestimmung der Zuckerarten vergären muss; aber keines der versuchten Fällungsmittel erwies sich wirkungsvoll.

Man stellte eine grössere Menge Lösung der löslichen Bestandteile aus 160 g Malz her, brachte sie auf 2 l, liess 1500 ccm des Filtrats auf etwa 250 ccm eindampfen und vergor sie mit 10 g Hefe. Sodann brachte man sie auf 1 l und filtrierte. 75 ccm brachte man auf 100 ccm und bestimmte in 25 ccm die Reduktion. Anderen 75 ccm fügte man $1^1/_2$ ccm Bleiessiglösung hinzu, brachte das Ganze auf 100 ccm und filtrierte. Von 25 ccm dieses Filtrats bestimmte man auch die Reduktion und es ergab sich, dass dieses Resultat mit dem vor dem Versetzen mit Bleiessig gewonnenen genau übereinstimmte. Die reduzierende Substanz wird also durch Bleiessig nicht gefällt.

Weiteren 75 ccm wurden 10 ccm Kupfersulfatlösung (wie zur Fehling'schen Lösung verwendet) und $4^1/_2$ ccm normaler Natronlauge zugegeben und zu aber-

mals 75 ccm wurde ein geringer Überschuss Phosphorwolframsäure hinzugefügt, aber auch in diesen beiden Fällen blieb die Reduktion nach Fällung die gleiche wie vor derselben; alle diese Mittel, welche die gesuchte Scheidung herbeiführen sollten, schlugen mithin fehl.

Verhalten der unvergärbaren Substanz gegen Phenylhydrazin.

Da diese Substanz Fehling'sche Lösung reduziert, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sie eine Verbindung mit Phenylhydrazin bildet. Ein Versuch wurde also gemacht, eine solche Verbindung darzustellen. 1500 ccm einer wie gewöhnlich hergestellten Lösung wurden concentriert und vergoren. Das Volumen der vergorenen Lösung brachte man auf 500 ccm und filtrierte sodann. Das Filtrat wurde mit Bleiessiglösung gefällt, sowie mit Kupfersulfat und Natronlauge, um den grössten Teil der Eiweiss- und Gummikörper daraus zu entfernen. Nach dem Filtrieren wurde Schwefelwasserstoff durch das schwach gesäuerte Filtrat geleitet, um den geringen Überschuss an Blei und Kupfer zu entfernen. Das Filtrat liess man auf ein kleines Volumen eindampfen und erhitzte dieses $1^1/_2$ Stunden lang mit essigsaurem Phenylhydrazin in einem kochenden Wasserbad. Eine kleine Menge einer gelben Substanz, offenbar eines Osazons, schied sich aus; diese wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es ergab sich, dass sie in verdünntem Alkohol löslich war, aus dem sie zweimal umkrystallisiert wurde. In dieser wie in anderen Beziehungen zeigte sie eine grosse Ähnlichkeit mit Glucosazon, aber wegen ihrer überaus geringen Menge und ihres unreinen Zustandes konnte ihre Identität nicht hinreichend festgestellt werden.

Das Filtrat dieses unlöslichen Osazons wurde mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde in ganz wenig

Wasser aufgelöst, ein Teil davon, der schwer löslich war, wurde abfiltriert und hinterliess nach dem Waschen einen weissen Körper ohne reduzierende Kraft, wahrscheinlich ein Gummikörper. Das leicht lösliche, vermutliche Osazon wurde zweimal mit Alkohol aus seiner wässerigen Lösung gefällt, wobei jedesmal ein schwer löslicher Bestandteil zurückblieb. Hier war wiederum die Menge sehr gering und die Substanz augenscheinlich sehr unrein. Es wurde versucht, ihre Drehung zu bestimmen, aber die stark gefärbte Lösung besass, soweit man beobachten konnte, kein Drehungsvermögen oder nur ein sehr geringes. Ihre Identität konnte daher nicht festgestellt werden.

Verhalten der unvergärbaren Substanz gegen Ost'sche Lösung.

v. Lippmann[1]) erwähnt, dass Soldaïni'sche Lösung, welche aus einer alkalischen Lösung von Kupfercarbonat besteht, durch Dextrine nicht reduziert wird und diese Thatsache wird sich daher in gleicher Weise auf Ost'sche Lösung beziehen, die eine ähnliche Zusammensetzung hat. Verhält sich in dieser Hinsicht die unvergärbare Substanz wie ein Dextrin, so wäre man bei Benutzung einer solchen Lösung zur Bestimmung der Zuckerarten des Malzes der Notwendigkeit der Vergärung bei einer Malzanalyse überhoben. Deshalb machte man eine Anzahl Malzanalysen mit einer Lösung von Kupfercarbonat, die gemäss den Angaben von W. Ost[2]) hergestellt war und wobei 1 l Lösung

$CuSO_4 . 5H_2O$	17,5 g
K_2CO_3	250 g
$KHCO_3$	100 g

enthielt.

1) Chemie der Zuckerarten pag. 311.
2) Chemikerztg. 1895, 79, 1784.

Um den in einer gegebenen Lösung enthaltenen Zucker als Dextrose zu bestimmen, werden 100 ccm der Kupferlösung mit 50 ccm der entsprechend verdünnten Zuckerlösung in einem geräumigen enghalsigen Becherkolben auf einem Drahtnetze rasch zum Sieden erhitzt, zehn Minuten lang gekocht, rasch abgekühlt und mit der Strahlpumpe durch ein Asbestrohr filtriert. Man wäscht einmal mit etwas Kaliumbicarbonatlösung (dies ist nur erforderlich, wenn die Lösung noch sehr blau ist), dann mit heissem Wasser, zuletzt mit Alkohol aus. Die Oxydation und die darauffolgende Reduktion zu metallischem Kupfer werden wie bei den Bestimmungen mit Fehling'scher Lösung durchgeführt. Aus dem Gewichte des Kupfers wird die Zuckermenge als Dextrose nach den angegebenen Tabellen errechnet.

Bei den Malzanalysen, in denen man die Zuckermengen nach dieser Methode bestimmte, erhielt man auch nach der Gärung eine Reduktion, und zwar waren die gewonnenen Resultate durchaus etwas höher als die mit Fehling'scher Lösung erhaltenen. Versuche, die Vergleiches halber mit einer Lösung reiner Dextrose und mit einerseits Ost'scher, andererseits Fehling-scher Lösung angestellt wurden, gaben mit Ost'scher Lösung ein wenig höhere Resultate. Da man den gewünschten Zweck auf diese Weise nicht erreichte und da die Ost'sche Lösung in anderen Beziehungen keinen Vorteil gegenüber Fehling'scher Lösung bietet, so benutzte man sie nicht weiter.

Es zeigte sich übrigens, dass die Angabe, Ost'sche Lösung werde durch Dextrin nicht reduziert, auch für reines aus Stärke durch Hydrolyse mit Oxalsäure oder Diastase erhaltenes Achroodextrin nicht zutrifft.

Da diese unvergärbare Substanz auch Fehling'sche Lösung reduziert, wird es notwendig sein, bei der Be-

stimmung der Zuckerarten in Malz eine Gärung vorzunehmen, um die durch diese Substanz bewirkte Reduktion der Fehling'schen Lösung nach der Gärung zu bestimmen und von der der vorhandenen Zuckerarten abzuziehen.

Um die Bedingungen bei der Methode zur Bestimmung des praeexistierenden Zuckers genauer festzustellen, wurden Versuchsreihen gemacht, wobei die nötige Zeit zur Extraction mit Wasser, zur Inversion der Saccharose und zur Gärung aller vergärbaren reduzierenden Bestandteile des Malzes experimentell geprüft wurde. Mehrere Proben von je 20 g Malz wurden in der schon beschriebenen Weise mit Alkohol gekocht, um die Diastase unwirksam zu machen.

Das getrocknete Malz wurde mit je 150 ccm Wasser geschüttelt, und von Zeit zu Zeit wurde eine Probe auf 250 ccm aufgefüllt, filtriert und die Reduktion von 25 ccm bestimmt vor und nach der Inversion.

Man erhielt folgende Resultate:

Nach halbstündigem Schütteln.

Vor der Inversion. Reduktion von 25 ccm

I.	II.
= 0,0796 g	0,0796 g Kupfer.

Nach der Inversion. Reduktion von 25 ccm.

I.	II.
= 0,2537 g	0,2546 g Kupfer.

Nach einstündigem Schütteln.

Vor der Inversion. Reduktion von 25 ccm

I.	II.
= 0,0798 g	0,0795 g Kupfer.

Nach der Inversion. Reduktion von 25 ccm

I.	II.
= 0,2550 g	0,2542 g Kupfer.

Die Versuche ergeben also, dass eine Zeitdauer von einer halben Stunde genügt, um alle löslichen re-

duzierenden Bestandteile des Malzes zu extrahieren. Diejenigen, bei denen das Schütteln auf eine Stunde ausgedehnt wurde, zeigen keine wesentliche Zunahme der Reduktion.

Für die Bestimmung der Zeit, die nötig ist, um die Saccharose vollständig zu invertieren, wurde in der gewöhnlichen Weise ein Auszug aus 160 g Malz in 2 l hergestellt, 1500 ccm des Filtrats (= 120 g Malz) eingedampft und auf 100 ccm gebracht. Proben von diesem Auszug, welcher laut Saccharometer eine Concentration von 15,5 % hatte, wurden entsprechend verdünnt und mit Salzsäure im Verhältnis von 4 ccm $\frac{N}{2}$HCl auf 75 ccm der Lösung in kochendem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf verschiedener Zeiträume nahm man eine Probe, kühlte sie ab, füllte auf ein bestimmtes Volumen auf und bestimmte ihre Reduktion.

5 ccm Auszug mit 45 ccm Wasser und 2,7 ccm $\frac{N}{2}$HCl invertiert, auf 100 ccm aufgefüllt.

Nach halbstündiger Inversion.
Reduktion von 25 ccm
= 0,2252 g Kupfer
= 0,1160 g Dextrose
= 9,28 g in 100 ccm Auszug.

Nach einstündiger Inversion.
Reduktion von 25 ccm
= 0,2312 g Kupfer
= 0,1191 g Dextrose
= 9,53 g in 100 ccm Auszug.

Nach zweistündiger Inversion.
Reduktion von 25 ccm
= 0,2316 g Kupfer
= 0,1193 g Dextrose
= 9,54 g in 100 ccm Auszug.

5 ccm Auszug mit 95 ccm Wasser und 5,4 ccm $\frac{N}{2}$HCl invertiert, auf 200 ccm aufgefüllt.

Nach halbstündiger Inversion.

Reduktion von 25 ccm
= 0,1092 g Kupfer
= 0,0556 g Dextrose
= 8,90 g in 100 ccm Auszug.

Nach einstündiger Inversion.

Reduktion von 25 ccm
= 0,1167 g Kupfer
= 0,0595 g Dextrose
= 9,52 g in 100 ccm Auszug.

Die Versuche zeigen, dass man vollkommen übereinstimmende Resultate bekommt, wenn man die Lösung eine Stunde lang mit 4 ccm halbnormaler Salzsäure auf je 75 ccm der Lösung erhitzt. Verschiedenheiten in der Concentration der Lösung innerhalb gewisser Grenzen scheinen mit dieser Inversionsdauer die Vollständigkeit der Inversion nicht zu berühren. Eine halbe Stunde, d. i. die Zeit, die bei den früheren Versuchen durchaus angenommen wurde, reichte kaum aus, um die völlige Inversion der Saccharose sicherzustellen.

Auch die Zeit, die zum ruhigen Fortschreiten der Gärung nötig ist, so dass alle vergärbaren Zuckerarten entfernt werden, wurde bestimmt. Eine Lösung wurde hergestellt, indem 40 g Malz in zwei gleichen Teilen mit Alkohol gekocht, mit Wasser extrahiert und das Ganze auf ein Volumen von 500 ccm gebracht wurde. Vom Filtrat wurden einige Proben zu je 75 ccm auf einem Wasserbad bis auf etwa 10 ccm eingedampft und je $^1/_2$ g Hefe zugegeben. Bei einer Temperatur von 28° C. liess man dieselben gären, und von Zeit zu Zeit

brachte man eine Probe auf 50 ccm, filtrierte sie und bestimmte ihre Reduktion.

Man bekam folgende Resultate:

Nach 24 Stunden.
Reduktion von 25 ccm

I.	II.
= 0,0356 g	0,0425 g Kupfer.

Nach 42 Stunden.
Reduktion von 25 ccm

= 0,0284 g	0,0280 g Kupfer.

Nach 66 Stunden.
Reduktion von 25 ccm

= 0,0280 g	0,0275 g Kupfer.

Es ergiebt sich also, dass ein Zeitraum von 42 Stunden reichlich genügt, dass weitere 24 Stunden keine nennenswerte Verminderung in der Reduktion hervorbringen. Eine Probe, die man fünf Tage lang in dem Thermostat beliess, zeigte eine etwas geringere Reduktion. In diesem Falle aber fand sich ein ausgesprochener Geruch nach Buttersäure, und die Verringerung der Reduktion ist wahrscheinlich der Einwirkung von Bacterien oder einem Process der Assimilation seitens der Hefe zuzuschreiben, wie letzteres Bokorny[1]) bei vielen Kohlenstoffverbindungen nachgewiesen hat.

Dass dieser Zeitraum genügt, um die vorhandene Dextrose und Saccharose zu vergären, beweist auch indirekt folgender Versuch: Es wurde eine Lösung von 1,2 g Dextrose und 3,4 g Saccharose in 100 ccm Wasser hergestellt, d. i. ungefähr in demselben Verhältnis, wie es aus den Lösungen, welche bei den oben beschriebenen Malzanalysen vergoren wurden, errechnet wurde. Verschiedene Proben dieser Lösung von je 10 ccm liess

1) Dingl. Polyt. Journ. 1897, 303, 115.

man mit $^1/_2$ g Hefe gären, unter Zusatz eines Tropfens Hefenextraktes als Nahrung für die Hefe. Nachdem sie 42 Stunden bei einer Temperatur von 28° gestanden hatten, fand man, dass ihre Reduktionsfähigkeit vollständig verschwunden war.

Versuche mit verschiedenen Hefearten.

Es ist bekannt, dass das Gärvermögen der Hefearten ein sehr verschiedenes ist und dass es Hefearten giebt, welche unter sonst ganz gleichen Bedingungen eine gegebene Zuckermenge rascher und langsamer vergären. Wenn nun auch anzunehmen war, dass der Einfluss des Gärvermögens bei den vorliegenden Versuchen durch die Anwendung verhältnismässig sehr grosser Hefemengen an und für sich eliminiert war, so sollte doch durch Anwendung einerseits einer niedrig vergärenden Unterhefe, andererseits durch eine hoch vergärende Oberhefe dies experimentell begründet werden. Zu diesem Zwecke ist folgender Versuch angestellt worden. Eine Lösung der löslichen Bestandteile des Malzes wurde in der gewöhnlichen Weise hergestellt und vier Proben von je 75 ccm wurden auf etwa 10 ccm eingedampft. Zwei dieser Proben wurden mit je $^1/_2$ g einer Unterhefe, wie in den oben erwähnten Gärversuchen verwendet wurde, und die anderen zwei mit der gleichen Menge einer Oberhefe versetzt und sämtliche Proben wurden bei 28° der Gärung überlassen. Nach Verlauf von 42 Stunden wurden sie auf je 50 ccm gebracht und die Reduktionsfähigkeit der vergorenen Lösungen bestimmt.

Mit Unterhefe vergoren.
Reduktion von 25 ccm

I.	II.
= 0,0262 g	0,0256 g Kupfer.

Mit Oberhefe vergoren.
Reduktion von 25 ccm

I.	II.
= 0,0252 g	0,0250 g Kupfer.

Es stellte sich heraus, dass der Unterschied nicht bedeutend war, ob eine Unter- oder Oberhefe verwendet wurde.

Bestimmung der Saccharose nach der optischen Methode.

Von verschiedenen Seiten ist früher die Polarisation bei der Untersuchung des Malzes auf die praeexistierenden Zuckerarten herangezogen worden. Es war von vorneherein anzunehmen, dass bei den geringen Drehungen, um welche es sich hier handelt, die Anwendung des Polarisationsinstrumentes keine befriedigenden Ergebnisse liefern kann. Gleichwohl schien es von Interesse, diese Annahme durch einen Versuch zu bestätigen und so nachzuweisen, dass die Reduktionsmethode hier allein in betracht kommen kann. Wie gewöhnlich wurde von 20 g Malz eine Lösung hergestellt und von dem klaren Filtrat wurde die Reduktionskraft und das optische Drehungsvermögen bestimmt.

75 ccm der Lösung wurden hierauf mit Salzsäure invertiert, auf 100 ccm gebracht und die Reduktion, sowie die Drehung wiederum bestimmt, wobei die Resultate für die ursprüngliche Concentration berechnet wurden. Aus der Zunahme der Reduktionskraft wurde, wie gewöhnlich, der Gehalt an Saccharose errechnet, ebenso wie aus der Abnahme der Drehung, da Saccharose in gleiche Mengen von Dextrose und Laevulose verwandelt wird, von denen letztere eine grössere Drehung nach links als das erstere in der entgegengesetzten Richtung hervorruft. Die auf die beiden Arten gewonnenen Resultate zeigten bedeutende Unterschiede, wohingegen

sie übereinstimmen sollten, wenn die Annahme richtig ist, dass Saccharose allein die Ursache der Anderung der Reduktion und Opticität ist. Z. B. in einem wie gewöhnlich hergestellten Auszug wurde gefunden:

Nach der Reduktion	0,4702 g	Saccharose in	100 ccm.
Polarimetrisch	0,3710 g	„ „	100 ccm.

Die beobachteten Drehungen waren immerhin sehr gering, in einigen Fällen betrugen sie nur wenige Minuten, so dass ein kleiner Fehler im Ablesen, wie er unvermeidlich ist, das Resultat sehr beeinflusst. Dass dies aber genügen kann, um die Verschiedenheit der Resultate darzulegen, wurde bewiesen, als man auf dieselbe Art eine Lösung von 0,12 g Dextrose und 0,46 g Saccharose in 100 ccm analysierte.

Der gefundene Betrag an Saccharose war:

Nach der Reduktion	0,446 g
Polarimetrisch	0,512 g

Während also der Prozentsatz an Saccharose, den man durch die Reduktionsmethode fand, sehr annähernd mit dem Betrag, den man vorhanden wusste, übereinstimmte, gab die optische Methode ein davon ganz verschiedenes Bild. Die letztere Methode ist augenscheinlich nicht hinreichend genau für diesen Zweck, da die Lösungen zu verdünnt sind. Dass die Reduktionsmethode hingegen genaue Resultate zu liefern vermag, und dass keine Substanz vorhanden ist, welche verhindert, dass die Saccharose auf diese Weise genau bestimmt wird, wurde auch durch folgenden Versuch bestätigt:

Eine Lösung der löslichen Bestandteile des Malzes wurde wie gewöhnlich hergestellt und 250 ccm des Filtrats bis auf 50 ccm eingedampft. Diese Lösung wurde mit 2 g Hefe 42 Stunden bei 28° der Gärung überlassen, filtriert und aufgekocht, um das Hefeinvertin

unwirksam zu machen. Dann wurden 0,3 g Dextrose und 1,15 g Saccharose zugegeben und das Ganze auf 250 ccm gebracht. In dieser Lösung wurde die Reduktion vor und nach der Inversion bestimmt und aus ihrer Zunahme wurde der Gehalt an Saccharose errechnet.

In 100 ccm der Lösung wurde gefunden 0,472 g Saccharose.

Abgewogene Menge pro 100 ccm
= 0,460 g Saccharose.

Das gewonnene Resultat stimmt also ziemlich genau mit der abgewogenen Menge von Saccharose überein und so ist die Genauigkeit der Methode erwiesen.

Aus den vorstehenden Versuchen ersehen wir, dass bei der Bestimmung der praeexistierenden Zuckerarten in Malz vermittelst ihrer Reduktion drei Klassen zu unterscheiden sind.

1. Zuckerarten, welche Fehling'sche Lösung reduzieren und vergärbar sind. (Dextrose, Laevulose).

2. Zuckerarten, welche Fehling'sche Lösung nur nach der Inversion reduzieren und vergärbar sind (Saccharose).

3. Kohlenhydrate, welche Fehling'sche Lösung reduzieren, aber nicht vergärbar sind.

Die Reduktion, welche die Substanz — oder Substanzen — der dritten Klasse bewirkt, muss bei jeder Analyse bestimmt werden und von den Werten, die man für die vergärbaren Zuckerarten erhält, abgezogen werden.

In den vorhergehenden Seiten wurde die allmähliche Entwicklung einer Methode geschildert, welche in ihrer endgiltigen Form sich nun folgendermassen gestaltet:

Man kocht 20 g des fein geschrotenen Malzes eine halbe Stunde lang mit so viel 90proc. Alkohol, dass er

eine Schicht oberhalb des Malzes bildet, in einem geräumigen Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt. Nach Verlauf dieser Zeit nimmt man das Uhrglas weg und lässt den Alkohol vollständig verdampfen (zuletzt unter Umrühren, um Spritzen zu vermeiden). Schliesslich wird das Malzschrot eine halbe Stunde im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Das trockene Malzschrot, worin die Diastase vollkommen vernichtet ist, wird in ein Messkölbchen von 250 ccm Inhalt gebracht und mit 150 ccm Wasser eine halbe Stunde lang geschüttelt. Unter Zusatz von ein wenig gefälltem Thonerdehydrat füllt man das Kölbchen mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut und filtriert.

1. In 25 ccm des klaren Filtrats wird der reduzierende Zucker als Dextrose bestimmt (60 ccm Fehling'scher Lösung, 60 ccm Wasser, Kochdauer zwei Minuten) und die in den ganzen 250 ccm vorhandene Menge wird durch Multiplikation mit dem schon erwähnten Faktor 9,44 gefunden und daraus auf 100 g Malz berechnet. Hiervon muss die unvergärbare reduzierende Substanz in Abzug gebracht werden. Diese wird nach ihrer Reduktion als Dextrose bestimmt (siehe unten) und nach deren Abzug von der oben gefundenen Menge stellt der Rest die Menge des fertig gebildeten reduzierenden Zuckers im Malze dar.

2. 75 ccm des Filtrats werden in einem Messkölbchen von 100 ccm Inhalt mit 4 ccm halbnormaler Salzsäure in einem kochenden Wasserbad eine Stunde lang invertiert, dann abgekühlt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Reduktion dieser Lösung bestimmt man auch als Dextrose und berechnet auf 100 g Malz. Davon kommt die oben vor der Inversion gefundene unkorrigierte Dextrosemenge in Abzug und der Rest, durch den Faktor 0,95 multipliziert, stellt die im Malze enthaltene Saccharose dar.

3. 75 ccm des Filtrats werden bis auf etwa 15 ccm eingedampft und mit $^1/_2$ g Hefe 42 Stunden bei 28° C. der Gärung überlassen. Die vergorene Lösung wird dann auf 50 ccm gebracht, filtriert, die Reduktion als Dextrose bestimmt und auf 100 g Malz berechnet. Diese Menge wird, wie erwähnt, von der vor der Inversion gefundenen Menge abgezogen.

Gleichzeitig mit den vorstehenden Bestimmungen ermittelt man auch den Wassergehalt des Malzes und berechnet alle Resultate auf die Malztrockensubstanz. Die Analysen werden immer doppelt angesetzt, und die Resultate stimmen meistens gut überein.

Beispiel. Analyse eines dunklen Münchner Malzes.

Wassergehalt = 3,96 %

20 g Malzschrot, auf 250 ccm aufgefüllt.

1. Vor der Inversion.

Reduktion von 25 ccm

= 0,0904 g Kupfer
= 0,0461 g Dextrose in 25 ccm
= 9,44 × 0,0461 g Dextrose in 250 ccm, d. i. in 20 g Malz
= 2,18 g in 100 g Malz
= **2,27 %** der Malztrockensubstanz.

2. Nach der Inversion.

75 ccm invertiert, auf 100 ccm aufgefüllt.

Reduktion von 25 ccm

= 0,2672 g Kupfer
= 0,1385 g Dextrose in 25 ccm
= 0,5540 g in 100 ccm, d. i. in 75 ccm der ursprünglichen Lösung
= 9,44 × 0,1847 g in 250 ccm, d. i. in 20 g Malz
= 8,72 g Dextrose in 100 g Malz
= 9,08 % der Malztrockensubstanz.

Davon waren 2,27 % schon vor der Inversion vorhanden.

Aus Saccharose entstanden

= 6,81 % der Malztrockensubstanz

Saccharose = 0,95 × 6,81 %

= 6,47 % der Malztrockensubstanz.

3. Nach der Gärung.

75 ccm eingedampft, vergoren und auf 50 ccm gebracht.

Reduktion von 25 ccm

= 0,0410 g Kupfer

= 0,0214 g Dextrose in 25 ccm

= 0,0428 g Dextrose in 50 ccm, d. i. in 75 ccm der ursprünglichen Lösung

= 9,44 × 0,0143 g in 250 ccm, d. i. in 20 g Malz

= 0,67 g Dextrose in 100 g Malz

= 0,70 % der Malztrockensubstanz.

Die Analyse liefert also folgende Zahlen.

Reduzierender Zucker . . . . . = 1,57 %

Saccharose . . . . . = 6,47 %

Unvergärbare reduzierende Substanz = 0,70 %

Die letzte Zahl giebt, wie schon erwähnt, nur diejenige Menge Dextrose an, die eine Reduktion hervorzubringen vermag, welche der Reduktion der vorhandenen unvergärbaren Substanz gleich ist.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einer Anzahl von Analysen verschiedener typischen Malzsorten angegeben, welche nach der oben beschriebenen Methode gemacht worden sind.

Malzsorte	Reduzierender Zucker als Dextrose	Saccharose	Unvergärbare reduzier. Substanz als Dextrose
	%	%	%
Helles Münchner Malz	1,58	5,96	0,34
„ „ „	1,36	6,00	0,48
„ „ „	1,51	6,18	0,47
Dunkles Münchner Malz	1,52	5,17	0,37
„ „ „	1,40	6,10	0,28
„ „ „	1,57	6,47	0,70
Englisches Malz } für „Mild Ale“	2,21	6,60	1,09
„ „ (aus chilen. Gerste) } für „Mild Ale“	2,11	5,37	0,79
Englisches Malz für „Pale Ale“ . .	1,68	6,53	0,54
„ „ „ „India Pale Ale“	2,32	7,41	0,90
„ „ „ „Strong Ale“ . .	1,93	5,73	0,74
Luftmalz	1,85	6,98	0,59
Slovakische Gerste	—	1,92	—

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass kein wesentlicher Unterschied im Zuckergehalt zwischen hellen und dunklen Malzen besteht. Man wird daraus jedoch nicht ohne weiteres schliessen dürfen, dass die Darrtemperatur und sonstige Verhältnisse beim Darren ohne Einfluss sind, da es sich hier um Malze verschiedener Abstammung handelt.

Die Frage, wie sich die Verhältnisse des praeexistierenden Zuckers beim Darren gestalten, ist an Darrmalzen zu studieren, welche aus ein und demselben Grünmalz durch verschiedene Darrung erhalten werden. Ein Versuch in dieser Richtung wird unten mitgeteilt.

Immerhin ist es bemerkenswert, dass es helle Malze giebt, welche sich in Bezug auf ihren Gehalt an praeexistierendem Zucker von dunklen kaum unterscheiden. Einen bemerkenswerten Unterschied zeigen dagegen thatsächlich die untersuchten englischen Malze gegen-

über den Münchner Malzen, Unterschiede, die jedenfalls auf die Verschiedenheiten in der Malzbereitung zurückzuführen sind.

Der englische Process der Malzbereitung ist in zwei Beziehungen besonders von der in Deutschland üblichen Methode verschieden. Erstens lässt man die Gerste eine längere Zeit auf der Tenne keimen, und zweitens wird das Darren auf einen grösseren Zeitraum ausgedehnt. Namentlich wird das Malz beim englischen Process der Anfangstemperatur von etwa 35° C. eine längere Zeit ausgesetzt.

Wie später festgestellt wird, entstehen die Zuckerarten grösstenteils erst bei der Keimung, und die Bildung und Umsetzung derselben gehen auch in der ersten Periode des Darrprocesses vor sich. Aus diesem Grunde ist wahrscheinlich der höhere Gehalt der englischen Malzsorten an fertig gebildetem Zucker zu erklären.

Entstehung der Zuckerarten bei der Malzbereitung.

Um festzustellen, bei welchem Teile des Malzprocesses die unvergärbare Substanz sowie auch die Zuckerarten zu Tage treten, wurde Malz im Kleinen hergestellt und in den verschiedenen Stadien dieses Processes analysiert. Man benutzte hiebei eine slovakische Gerste, welche laut Analyse

Wasser	12,04 %
Stickstoff	1,62 %
Stärke	56,00 %

enthielt.

Die reduzierenden Zuckerarten in dieser Gerste wurden auf genau dieselbe Weise bestimmt, wie sie für Malz beschrieben wurde, aber hier zeigte sich keine Reduktion Fehling'scher Lösung vor der Inversion noch auch nach der Gärung, ein Beweis für das Nicht-

vorhandensein von Invertzucker, Dextrose und Laevulose, sowie der unvergärbaren reduzierenden Substanz, welche sich im Malz findet.

Nach der Inversion beobachtete man eine Reduktion, die dem Vorhandensein von 1,92 g Saccharose in 100 g Gerste entsprach. Eine Probe dieser Gerste wurde 48 Stunden lang unter gelegentlicher Erneuerung des Wassers eingeweicht, und neun Tage liess man sie keimen. Man fand, dass das so gewonnene Grünmalz, welches nahezu 50 % Wasser enthielt, eine bedeutende Menge reduzierenden Zuckers sowie Spuren der unvergärbaren reduzierenden Substanz zeigte, abgesehen davon, dass ihr Gehalt an Saccharose bedeutend vermehrt war.

Es scheint also, dass die unvergärbare, reduzierende Substanz sowie auch der reduzierende Zucker und ein Teil der Saccharose in der keimenden Gerste sich bilden.

Einige Proben dieses Grünmalzes darrte man auf einer kleinen Versuchsdarre und analysierte die sich ergebenden Malze. Man fand, dass, wenn das Malz noch in feuchtem Zustand auf die Darre gebracht wurde, die Mengen der vorhandenen Zuckerarten, wie auch des unvergärbaren Restes, im allgemeinen grösser war als in jenen Fällen, wo man das Grünmalz vorher an der Luft hatte trocknen lassen. Auch bei verschiedenen Temperaturen wurden Proben gedarrt, aber diese Versuche vermochten keinen festen Zusammenhang zwischen der Temperatur beim Darren und den im fertigen Malz vorhandenen Kohlenhydraten zu zeigen.

Der Einfluss des Feuchtigkeitsgehalts beim Darren wurde bei den folgenden Versuchen, bei welchen man dasselbe Malz in verschiedenen Stadien untersuchte, einer Prüfung unterworfen. Ausgehend von einem Grünmalz, in welchem zuerst die Zuckerarten bestimmt wurden, darrte man eine Probe, die noch sehr feucht war — 44 % Wassergehalt — und breitete den Rest in einem warmen Zimmer zum Trocknen aus. Das so

erhaltene Luftmalz enthielt noch 10,6 % Wasser und hatte durch Atmung 2,3 % seines ursprünglichen Trockengewichtes verloren. Auch hiervon machte man eine Analyse und darrte eine Probe davon unter genau den gleichen Bedingungen wie das Grünmalz bei folgenden Temperaturen. Während der ersten 16 Stunden hielt man die Temperatur auf 35° C., um sie hierauf auf 50° zu steigern, eine Temperatur, der man sie sechs Stunden lang aussetzte. Nach dieser Zeit erhitzte man sie rasch auf 70° und hielt sie etwa eine Stunde lang bei dieser Temperatur, so dass der ganze Process 26 Stunden in Anspruch nahm. Dieses Darrmalz wurde ebenfalls analysiert.

Um die Resultate der Grünmalzanalyse zu berechnen, musste man das Volumen, welches die unlöslichen Bestandteile in der Lösung einnehmen, bestimmen, wie bereits für Darrmalze gemacht wurde. Man benutzte dazu die früher beschriebene Methode und fand als Volumen von 30 g Grünmalz 13,2 ccm.

Gleichzeitig mit jeder Analyse bestimmte man den in jeder einzelnen Malzprobe vorhandenen Wassergehalt, indem man etwa 5 g Malzschrot vier Stunden lang einer Temperatur von 105° aussetzte und berechnete alle Resultate auf die Trockensubstanz des Malzes. Die so erhaltenen Ergebnisse waren folgende:

Malzsorte	Reduzierender Zucker als Dextrose	Saccharose	Unvergärbarer reduzier. Rückstand als Dextrose
	%	%	%
Grünmalz	3,00	4,08	0,23
Luftmalz	1,12	5,77	0,49
Darrmalz (mit 44% Wasser auf die Darre gebracht)	1,65	5,45	0,53
Darrmalz (mit 10,6% Wasser auf die Darre gebracht)	1,18	5,42	0,50

Die oben als „reduzierender Zucker“ angegebenen Mengen wurden dadurch ermittelt, dass man von der Reduktion vor der Inversion, als Dextrose berechnet, die Reduktion nach der Gärung ebenfalls als Dextrose berechnet und oben als „unvergärbarer reduzierender Rückstand“ angegeben, abzog.

Auffallend bei den Analysen ist der grosse Unterschied zwischen dem Grünmalz und den aus ihm hervorgegangenen Darrmalzen.

Dieser Unterschied besteht hauptsächlich darin, dass das Grünmalz einen viel kleineren Procentgehalt an Saccharose enthält, während andererseits der Gehalt an reduzierendem Zucker entsprechend höher ist. Dies kann möglicherweise davon herrühren, dass beim Kochen mit Alkohol, während das Malz noch so viel Wasser enthält, ein Teil der Saccharose invertiert wird. Eher aber können wir vermuten, dass die Zunahme an Saccharose eine Reversionserscheinung ist, in welcher ein Teil des Invertzuckers wieder in Saccharose übergeführt wird. Wie Grüss[1]) gezeigt hat, geht eine solche Rückbildung in der ersten Periode des Darrprocesses, die bis ungefähr 36° C. reicht, vor sich und zwar, wie er durch Versuche festgestellt hat, kann der im Malz vorhandene Invertzucker auf der Darre in Saccharose oder sogar in Stärke übergeführt werden.

Was die Bildung der unvergärbaren, reduzierenden Substanz anbelangt, ist das Vorkommen derselben schon in geringer Menge im Grünmalz nachgewiesen und in bedeutend grösserer Menge in den daraus hergestellten Darrmalzen. Im Luftmalz scheint diese Substanz nahezu seinen Maximalwert erreicht zu haben, da die vorhandene Menge beim Darren nicht wesentlich erhöht wurde.

---

1) Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 1899, 141 und 1900, 100. Wochenschr. f. Brauerei 1898, 15, 269.

Diese Thatsachen stellen einen weiteren Beweis der Richtigkeit der Behauptung dar, dass dieser Körper in der keimenden Gerste gebildet wird.

Der früher erwähnte Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt des Malzes beim Darren und der Menge der Zuckerarten, die im fertigen Malz gefunden werden, tritt in dieser Versuchsreihe nicht so deutlich zu Tage. Die Mengen der vorhandenen Zuckerarten sind zwar in dem Malz, das noch nass auf die Darre gebracht wurde, durchaus etwas höher als in demjenigen, das zuerst an der Luft getrocknet wurde, aber dieser Unterschied erreicht nur im Falle des reduzierenden Zuckers eine wesentliche Höhe und ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass bei Gegenwart von einem Überschuss von Wasser eine teilweise Inversion der Saccharose stattfindet.

Die Versuche, welche im Laufe des Ausarbeitens der oben beschriebenen Methode vorgenommen wurden, haben folgende Ergebnisse geliefert.

1. Die praeexistierenden Zuckerarten im Malz bestehen hauptsächlich aus Invertzucker und Saccharose (bezw. Dextrose, Laevulose und Saccharose).

2. Unter den anderen Kohlenhydraten sind auch Pentosane und Gummikörper nachgewiesen worden.

3. Das Nichtvorhandensein von Maltose und Dextrin ist nicht endgiltig bewiesen, aber sie können höchstens in sehr geringer Menge vorkommen.

4. Es ist auch eine Substanz vorhanden, welche Fehling'sche Lösung zu reduzieren vermag, aber durch Hefe unvergärbar ist.

Diese Substanz kommt in der Gerste nicht vor und wird erst in der keimenden Gerste gebildet. Beim Trocknen des Malzes an der Luft findet eine bedeutende Zunahme ihrer Menge statt, aber bei dem darauf folgenden Darrprocess wird der Gehalt an dieser Substanz nicht wesentlich erhöht.

Nach der Einwirkung von Diastase oder verdünnter Säure bleibt sie immer noch unvergärbar, und obwohl sie nicht isoliert worden ist, deuten die Beobachtungen darauf hin, dass sie eine rechtsdrehende Substanz von geringer reduzierender Kraft ist.

Weder Bleiessig, noch Kupferoxydhydrat, noch Phosphorwolframsäure vermag diese Substanz aus der Lösung auszuscheiden. Wahrscheinlich bildet sie ein Osazon mit Phenylhydrazin, da die Eigenschaften, solche Verbindungen mit diesem Körper zu bilden und Fehling'sche Lösung zu reduzieren, meistens zusammen gefunden werden, und zwar sind diese Eigenschaften für solche Körper charakteristisch, die eine Aldehyd- oder Ketongruppe besitzen. Versuche, deren Zweck das Isolieren dieses Osazons war, sind misslungen, weil das Osazon, wenn es überhaupt gebildet wurde, nur in geringer Menge vorhanden war und von den mitgefällten Verunreinigungen nicht befreit werden konnte.

Aus der Art und Weise ihrer Entstehung und aus ihren Eigenschaften, in so weit wie sie erforscht sind, entsteht diese unvergärbare reduzierende Substanz wahrscheinlich durch den Abbau des Stärkemoleküls in der keimenden Gerste, oder ist vielleicht ein Produkt der Einwirkung eines Enzyms auf die Cellulosewände der stärkeenthaltenden Zellen des Gerstenembryos, wie Morris in seinen Untersuchungen über den unvergärbaren Rückstand des Bieres anführt.

Anscheinend ist sie gewissermassen ein dextrinartiger Körper und unterscheidet sich von den Dextrinen nur darin, dass sie stabiler ist und einen grösseren Widerstand gegen die Einwirkung von Diastase bietet.